

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PAT-NO: JP02000252244A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000252244 A

TITLE: POLISHING LIQUID FOR METAL AND  
POLISHING METHOD USING  
THE SAME

PUBN-DATE: September 14, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
UCHIDA, TAKESHI	N/A
HOSHINO, TETSUYA	N/A
TERASAKI, HIROKI	N/A
KAMIGATA, YASUO	N/A
KOYAMA, NAOYUKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI CHEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11368848

APPL-DATE: December 27, 1999

INT-CL (IPC): H01L021/304, B24B037/00 , C09K003/14

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To condense a metal polishing liquid to meet the requirements of storage, transportation, and housing, etc., and to form an embedded pattern of metal film with high reliability when polishing with a diluted one.

SOLUTION: A metal polishing liquid comprising a metal

oxidant, metal oxide  
solubilizer, a protective film formation agent with a  
solubility to water at 25

COPYRIGHT: (C)2000, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-252244  
(P2000-252244A)

(43) 公開日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 C
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 Z

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-368848

(22) 出願日 平成11年12月27日 (1999. 12. 27)

(31) 優先権主張番号 特願平10-372606

(32) 優先日 平成10年12月28日 (1998. 12. 28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 内田 剛

茨城県つくば市和合48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(72) 発明者 星野 鉄哉

茨城県つくば市和合48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法

## (57) 【要約】

【課題】 貯蔵、運搬、保管などの面から要請される金属用研磨液の濃縮化をはかると共にそれを希釈して用いて研磨した際に信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法を提供する。

【解決手段】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を含有する金属用研磨液を使用する際に水または水溶液を加え希釈して使用する金属用研磨液。前記の希釈した金属用研磨液を研磨定盤上の研磨パッドに供給し、被研磨面と接触させて被研磨面と研磨パッドを相対運動させて研磨する研磨方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を含有する金属用研磨液を使用する際に水または水溶液を加え希釈して使用することを特徴とする金属用研磨液。

【請求項2】 水溶液が、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤のうち少なくとも1つ以上の水溶液である請求項1に記載の金属用研磨液。

【請求項3】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を含有する金属用研磨液を少なくとも2つの構成成分に分けて、それらを使用する際に水または水溶液を加え希釈して使用することを特徴とする金属用研磨液。

【請求項4】 金属の酸化剤を1つの構成成分とし、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を1つの構成成分とし、それらを使用する際に水または水溶液を加え希釈して使用する請求項3に記載の金属用研磨液。

【請求項5】 金属の酸化剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤を1つの構成成分とし、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を1つの成分とし、それらを使用する際に水または水溶液を加え希釈して使用する請求項3に記載の金属用研磨液。

【請求項6】 金属の酸化剤を含む1つの構成成分を40℃以下にし、他の構成成分を室温から100℃の範囲に加温し、且つ1つの構成成分と他の構成成分または水もしくは水溶液を加え希釈して使用する際に、混合した後40℃以下となるようにした請求項3ないし請求項5のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項7】 25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤が、アミン、アミノ酸、イミン、アゾールのうちいずれか1つ以上である請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項8】 平均粒径100μm以下の固形の保護膜形成剤を少なくとも1つの構成成分に溶解ないし分散させた請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項9】 金属用研磨液に低粒を含有させた請求項1ないし請求項8のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項10】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃

での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を含有する金属用研磨液を使用する際に、水または水溶液を加え希釈して研磨定盤上の研磨パッドに供給し、被研磨面と接触させて被研磨面と研磨パッドを相対運動させて研磨することを特徴とする研磨方法。

【請求項11】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を含有する金属用研磨液を少なくとも2つの構成成分に分けて、それらを使用する際に、水または水溶液を加え希釈して研磨定盤上の研磨パッドに供給し、被研磨面と接触させて被研磨面と研磨パッドを相対運動させて研磨することを特徴とする研磨方法。

【請求項12】 請求項4ないし請求項9のいずれかに記載の金属用研磨液を用いて研磨する請求項11に記載の研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に半導体デバイスの配線工程において用いる金属用研磨液及びその金属用研磨液を用いた研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路（以下LSIと記す）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（以下CMPと記す）法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第4944836号に開示されている。

【0003】また、最近ではLSIを高性能化するために、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開2-278822号公報に開示されている。

【0004】金属のCMPの一般的な方法は、円形の研磨定盤（プラテン）上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を金属用研磨液で浸し、基体の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力（以下研磨圧力と記す）を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

【0005】CMPに用いられる金属用研磨液は、一般

には酸化剤及び固体砥粒からなっており必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。まず酸化によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて基体表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌 (Journal of Electrochemical Society) の第138巻11号 (1991年発行) の3460~3464頁に開示されている。

【0006】CMPによる研磨速度を高める方法として酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増すためであるためと解釈できる。酸化金属溶解剤の添加によりCMPによる研磨速度は向上するが、一方、凹部の金属膜表面の酸化層もエッチング（溶解）されて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッチングが進行してしまう。このため研磨後に埋め込まれた金属配線の表面中央部分が皿のように窪む現象（以下ディッシングと記す）が発生し、平坦化効果が損なわれる。これを防ぐためにさらに保護膜形成剤が添加される。酸化金属溶解剤と保護膜形成剤の効果のバランスを取る 것이重要であり、凹部の金属膜表面の酸化層はあまりエッチングされず、削り取られた酸化層の粒が効率良く溶解されCMPによる研磨速度が大きいことが望ましい。

【0007】このように酸化金属溶解剤と保護膜形成剤を添加して化学反応の効果を加えることにより、CMP速度（CMPによる研磨速度）が向上すると共に、CMPされる金属層表面の損傷（ダメージ）も低減される効果が得られる。

【0008】しかしながら、従来の固体砥粒を含む金属用研磨液を用いてCMPによる埋め込み配線形成を行う場合には、（1）埋め込まれた金属配線の表面中央部分が等方的に腐食されて皿の様に窪む現象（以下ディッシングと記す）の発生、（2）固体砥粒に由来する研磨傷（スクラッチ）の発生、（3）研磨後の基体表面に残留する固体砥粒を除去するための洗浄プロセスが複雑であること、（4）固体砥粒そのものの原価や廃液処理に起因するコストアップ、等の問題が生じる。また、固体砥粒を含む金属用研磨液や固体砥粒を含まない金属用研磨液は、その大部分が水であるため、それを入れて運搬するための容器、運送及び研磨を行う側の保管、研磨装置のタンク等の容量を大きくしなければならないなどのため、貯蔵、製造のためのスペースが必要であり、また、金属用研磨液の研磨装置への供給自動化の障害とな

っていた。また、運搬容器のリサイクルに伴う費用の増大などが大きな問題となっている。

【0009】上記問題点は、固体砥粒を多量に含まない金属用研磨液の濃縮液を用いることにより改善ができ、研磨液メーカーの生産コストを低減し、結果として濃縮液を希釈したもののコストも下げることができる。また、濃縮液使用により研磨液生産設備のスケールを上げる必要がなくなるため、新たな設備投資を行わずに量産化に対応できる利点がある。濃縮液使用によって得られる効果を考慮すると10倍以上の濃縮液作製が可能であることが望ましい。

【0010】ディッシングや研磨中の銅合金の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及び保護膜形成剤BTA（ベンゾトリアゾール）を含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は例えば特開平8-83780号公報に記載されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかし、BTAの水に対する溶解度は低いため（2g/20℃水100cc）、一部金属用研磨液においては10倍濃縮ができなかった（例えばBTA0.2重量%を含む金属用研磨液の濃縮は5倍まで可能、10倍では室温が10℃以下で析出）。従って、研磨液を10倍以上濃縮可能で、且つ室温が0℃以上の通常環境で濃縮液中のBTAを析出させないような金属用研磨液が望まれていた。本発明は、金属用研磨液の濃縮液を希釈することを特徴とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の金属用研磨液は、（1）金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を含有する金属用研磨液を使用する際に水または水溶液を加え希釈して使用することを特徴とする金属用研磨液を提供する。（2）水溶液が、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤のうち少なくとも1つ以上の水溶液である上記（1）に記載の金属用研磨液、（3）金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を含有する金属用研磨液を少なくとも2つの構成成分に分けて、それらを使用する際に水または水溶液を加え希釈して使用することを特徴とする金属用研磨液、（4）金属の酸化剤を1つの構成成分とし、酸化金属溶解剤、25

℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を1つの構成成分とし、それらを使用する際に水または水溶液を加え希釈して使用する上記

(3)に記載の金属用研磨液、(5)金属の酸化剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤を1つの成分とし、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を1つの成分とし、それらを使用する際に水または水溶液を加え希釈して使用する上記(3)に記載の金属用研磨液、(6)金属の酸化剤を含む1つの構成成分を40℃以下にし、他の構成成分を室温から100℃の範囲に加温し、且つ1つの構成成分と他の構成成分または水もしくは水溶液を加え希釈して使用する際に、混合した後に40℃以下となるようにした上記(3)ないし(5)のいずれかに記載の金属用研磨液、(7)25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤が、アミン、アミノ酸、イミン、アゾールのうちいずれか1つ以上である上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の金属用研磨液、(8)平均粒径100 $\mu$ m以下の固形の保護膜形成剤を少なくとも1つの構成成分に溶解ないし分散させた上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の金属用研磨液、(9)金属用研磨液に砥粒を含有させた上記(1)ないし(8)のいずれかに記載の金属用研磨液である。

【0013】また、本発明の金属用研磨液を用いた研磨方法は、(10)金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を含有する金属用研磨液を使用する際に、水または水溶液を加え希釈して研磨定盤上の研磨パッドに供給し、被研磨面と接触させて被研磨面と研磨パッドを相対運動させて研磨することを特徴とする研磨方法であり、(11)金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を含有する金属用研磨液を少なくとも2つの構成成分に分けて、それらを使用する際に、水または水溶液を加え希釈して研磨定盤上の研磨パッドに供給し、被研磨面と接触させて被研磨面と研磨パッドを相対運動させて研磨することを特徴とする研磨方法であり、(12)上記(4)ないし(9)のいずれかに記載の金属用研磨液を用いて研磨する上記(11)に記載の研磨方法である。

【0014】本発明の金属用研磨液は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を含有する。保護膜

形成剤は金属表面に保護膜を形成するもので、保護膜形成剤としては、アンモニア、アルキルアミン、アミノ酸、イミン、アゾール等の含窒素化合物及びその塩、及びメルカプタン、及び多糖類、ポリカルボン酸並びにその塩、及びビニル系ポリマ等の水溶性ポリマから選ばれた少なくとも一種が好ましい。

【0015】酸化剤としては、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれた少なくとも一種が好ましい。酸化金属溶解剤としては、有機酸、そのアンモニウム塩及び硫酸から選ばれた少なくとも一種が好ましい。本発明の研磨方法は、上記の金属用研磨液を用いて好ましくは、銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物から選ばれた少なくとも1種の金属層を含む積層膜からなる金属膜を研磨する工程によって少なくとも金属膜の一部を除去する研磨方法である。

【0016】本発明者等は、抑制すべきエッチング速度の値としては10nm/min以下に抑制できれば好ましい平坦化効果が得られることが分かった。CMP速度の低下が許容できる範囲であればエッチング速度はさらに低い方が望ましく、5nm/min以下に抑制できれば例えば50%程度の過剰CMP（金属膜をCMP除去するに必要な時間の1.5倍のCMPを行うこと）を行ってもディッシングは問題とならない程度に留まる。さらにエッチング速度を1nm/min以下に抑制できれば、100%以上の過剰CMPを行ってもディッシングは問題とならない。エッチング速度は、金属用研磨液中に被研磨基板（表面に凹部を有する基体上に金属膜を形成・充填した基板）を浸し、室温（25℃）で100rpmで攪拌したときの、金属膜のエッチング速度であり、金属膜厚差を電気抵抗値から換算して求める。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明においては、表面に凹部を有する基体上に銅、銅合金（銅/クロム等）を含む金属膜を形成・充填する。この基体を本発明による金属用研磨液を用いてCMPすると、基体の凸部の金属膜が選択的にCMPされて、凹部に金属膜が残されて所望の導体パターンが得られる。本発明の金属用研磨液では、実質的に固体砥粒を含まなくとも良く、固体砥粒よりもはるかに機械的に柔らかい研磨パッドとの摩擦によってCMPが進むために研磨傷は劇的に低減される。本発明の金属用研磨液は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を必須成分とする。固体砥粒は実質的に含まれなくとも良いが、使用することもできる。

【0018】金属の酸化剤としては、過酸化水素（ $H_2O_2$ ）、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。基体が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物な

どによる汚染は望ましくない。不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基体が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

【0019】酸化金属溶解剤は、水溶性のものが望ましい。以下の群から選ばれたものの水溶液が適している。ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3, 3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等、及びそれらの有機酸のアンモニウム塩等の塩、硫酸、硝酸、アンモニア、アンモニウム塩類、例えば過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム等、クロム酸等又はそれらの混合物等が挙げられる。これらの中ではギ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸が銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物から選ばれた少なくとも1種の金属層を含む積層膜に対して好適である。特に、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸については実用的なCMP速度を維持しつつ、エッチング速度を効果的に抑制できるという点で好ましい。

【0020】25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤は、以下の群から選ばれたものが好適である。ベンズイミダゾール-2-チオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオブチル酸、2-メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2, 3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾール、4-メトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-ブトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-オクチルオキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、N-(1, 2, 3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル)-N-(1, 2, 4-トリアゾリル-1-メチル)-2-エチルヘキシルアミン、トリトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸等のアゾール；ノニルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、トリアジンチオール、トリアジンジチオール、トリアジントリチオール等のチオール；及びグルコース、セルロース等の糖類が挙げられる。その中でもベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシルベンゾトリアゾールブチルエステル、トリ

ルトリアゾール、ナフトトリアゾールが高いCMP速度と低いエッチング速度を両立する上で好ましい。

【0021】25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤としては、以下の群から選ばれたものが好適である。アンモニア；ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピレンジアミン等のアルキルアミンや、エチレンジアミン、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム及びキトサン等のアミン；グリシン、L-アラニン、β-アラニン、L-2-アミノ酪酸、L-ノルバリン、L-バリン、L-ロイシン、L-ノルロイシン、L-イソロイシン、L-アロイソロイシン、L-フェニルアラニン、L-プロリン、サルコシン、L-オルニチン、L-リシン、タウリン、L-セリン、L-トレオニン、L-アロトレオニン、L-ホモセリン、L-チロシン、3, 5-ジヨード-L-チロシン、β-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、4-ヒドロキシ-L-プロリン、L-システイン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニン、L-シスタチオニン、L-シスチン、L-システイン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-システイン、4-アミノ酪酸、L-アスパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、L-カナバニン、L-シトルリン、δ-ヒドロキシ-L-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、メルカプトアミン、L-トリプトファン、アクチノマイシンC1、アバミン、アンギオテンシンI、アンギオテンシンII及びアンチバイン等のアミノ酸；ジチゾン、クプロイン(2, 2'-ビキノリン)、ネオクプロイン(2, 9-ジメチル-1, 10-フェナントロリン)、バソクプロイン(2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン)及びキューベラゾン(ビスクロヘキサノンオキサリルヒドラゾン)等のイミン；1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール等のアゾール；アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、カードラン及びプルラン等の多糖類；グリシンアンモニウム塩及びグリシンナトリウム塩等のアミノ酸塩；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ(p-スチレンカルボン酸)、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリド

ン及びポリアクリレン等のビニル系ポリマ；が挙げられる。その中でも、 $\beta$ -トリブトファン、キュベラゾン、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリビニルアルコールがより好ましい。

【0022】本発明を適用する金属膜としては、銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物（以下銅合金という）から選ばれた少なくとも1種を含む積層膜であると好ましい。

【0023】金属の酸化剤成分の配合量は、水または水溶液を加え希釈した状態で金属用研磨液を使用する際に、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水の総量100gに対して、0.003~0.7molとすることが好ましく、0.03~0.5molとすることがより好ましく、0.2~0.3molとすることが特に好ましい。この配合量が、0.003mol未満では、金属の酸化が不十分でCMP速度が低く、0.7m

olを超えると、研磨面に荒れが生じる傾向がある。

【0024】本発明における酸化金属溶解剤の配合量は、水または水溶液を加え希釈した状態で金属用研磨液を使用する際に、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水の総量100gに対して0.0001~0.005molとすることが好ましく、0.0001~0.005molとすることがより好ましく、0.0005~0.0015molとすることが特に好ましい。この配合量が0.005molを超えると、エッチングの抑制が困難となる傾向がある。

【0025】25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤及び25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤の配合量は、水または水溶液を加え希釈した状態で金属用研磨液を使用する際に、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水の総量100gに対して0.0001~0.05molとすることが好ましく、0.0003~0.005molとすることがより好ましく、0.0005~0.0035molとすることが特に好ましい。この配合量が0.0001mol未満では、エッチングの抑制が困難となる傾向があり、0.05molを超えるとCMP速度が低くなってしまう傾向がある。また、濃縮液作製時に使用する保護膜形成剤の内、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満のもの配合量は、室温での水に対する溶解度の2倍以内とすることが好ましく、1.5倍以内とすることがより好ましい。この配合量が2倍以上では濃縮品

を5℃に冷却した際の析出を防止するのが困難となる。

【0026】25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤の配合量に特に制限はないが、水または水溶液を加え希釈する前の各成分の金属用研磨液の濃縮液の総量100gに対して50g未満とすることが好ましく、25g未満とすることがより好ましい。この配合量が50g以上では研磨界面の状態が水系の場合とは異なり、CMP速度が低下する恐れがある。

【0027】本発明においては、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を含有する金属用研磨液を使用する際に水または水溶液を加え希釈して使用するが、水または水溶液を加え希釈した状態で金属用研磨液が、実際に使用する金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を含有した組成となるように予め濃縮しておく。水で希釈する場合は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を含有する金属用研磨液を予め高濃度の状態にしておき、実際に研磨する際に水を加え希釈して所望の組成となるようにする。また、水溶液で希釈して使用する場合は、予め金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤のうち少なくとも1つ以上を水溶液とし、水溶液中に含有した成分と希釈される金属用研磨液の成分を合計した成分が、金属用研磨液を使用して研磨する際の成分となるようにする。こうすることにより、溶解しにくい成分を水溶液の形で配合することができ、より金属用研磨液を濃縮することができる。この目的のため、水溶液には、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤及び25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤を含有させることが好ましい。

【0028】本発明では、金属用研磨液として、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を含有する金属用研磨液を少なくとも2つの構成成分に分けて、それらを使用する際に水または水溶液を加え希釈して使用する。希釈の方法としては、1つの構成成分に水または水溶液を加え、更に別の構成成分と混合し希釈したり、多数の構成成分に水または水溶液を加え更に残りの構成成分を混合して希釈したり、多数の構成成分に水または水溶液を加えこれらを混合して希釈したり、多数の構成成分を混合し、水または水溶液を加え希釈するなどの多くの方法を採用することができる。具体的には、例え

ば、金属の酸化剤を1つの構成成分(A)とし、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を1つの構成成分(B)とし、それらを使用する際に水または水溶液を加え構成成分(A)と構成成分(B)を希釈して使用する。希釈の方法としては、構成成分(A)と構成成分(B)を混合し、その混合液に水または水溶液を加え希釈する方法、構成成分(A)に水または水溶液を加え希釈し、これを構成成分(B)と混合し希釈する方法、構成成分(B)に水または水溶液を加え希釈し、これを構成成分(A)と混合し希釈する方法、構成成分(A)と構成成分(B)に水または水溶液をそれぞれ加え、希釈した構成成分(A)と構成成分(B)を混合し希釈する方法、ほぼ同時に構成成分(A)、構成成分(B)、水または水溶液を加えて希釈する方法が例示される。溶解度の低い保護膜形成剤を2つの構成成分(A)と(B)に分け、金属の酸化剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤及び25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤を1つの構成成分(A)とし、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を1つの構成成分(B)とし、それらを使用する際に水または水溶液を加え構成成分(A)と構成成分(B)を希釈して使用する。また、前記した2つの構成成分だけでなく金属の酸化剤を1つの構成成分(A)、酸化金属溶解剤を1つの構成成分(B)、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤及び25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤を1つの構成成分(C)とすることもでき、それらを使用する際に水または水溶液を加え希釈して使用することもできる。これらの場合、同じ配合成分を複数の成分に分けて使用することもできる。こうすることにより、溶解度の低い保護膜形成剤の濃度を低減することができるので、高濃度の濃縮した金属用研磨液とすることができる。本発明は、上記の例示のみでなく、金属用研磨液の各成分を分けて濃縮し、それを希釈する方法であれば採用することができる。

【0029】金属用研磨液の金属の酸化剤として好適である過酸化水素は、温度が40℃以上になると分解を始めるようになり、この温度以上で保管したり使用した場合、金属の酸化剤の濃度が変化し、研磨速度に悪影響する恐れがある。一方、溶解度の低いものは、液温を高めると溶解度が高くなるため高温の液を作製するうえで好ましい。これらのため、金属の酸化剤を含む1つの構成成分を40℃以下にし、他の構成成分を室温(25℃)から100℃の範囲に加温し、且つ1つの構成成分と他の構成成分または水もしくは水溶液を加え希釈して使用する際に、混合した後に40℃以下となるようにす

ることが好ましい。溶解度を高くするため温度を上げて溶解した成分は、温度が低下すると溶解成分が一部析出するが、再度、温度を上げると溶解するので、使用の際は温度を上げて用いる。

【0030】本発明では、保護膜形成剤が固形である場合、平均粒径100μm以下のものを少なくとも1つの構成成分に溶解ないし分散させるとより好ましい。溶解度の低い保護膜形成剤が、固体の場合、溶解に時間を要するので粉碎して表面積を大きくすることで溶解速度を速めることができる。また、溶解しきれない状態で小さな粒子として分散させていても、他の構成成分及び水または水溶液と混合し、希釈された場合に、粒子が小さく、表面積が大きいので溶解しやすくなる。このため平均粒径は、50μm以下が好ましく、20μm以下がさらに好ましい。

【0031】本発明では、金属用研磨液のいずれか1つ以上の構成成分に砥粒を含有させることができる。砥粒としては、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、炭化珪素等の無機物砥粒、ポリスチレン、ポリアクリル、ポリ塩化ビニル等の有機物砥粒のいずれでもよいが、研磨液中での分散安定性が良く、CMPにより発生する研磨傷(スクラッチ)の発生数の少ない、平均粒径が100nm以下のコロイダルシリカ、コロイダルアルミナが好ましい。平均粒径は、例えば、バリア層の研磨速度がより大きくなり、二酸化シリコンの研磨速度がより小さくなる20nm以下がより好ましい。コロイダルシリカはシリコンアルコキシドの加水分解または珪酸ナトリウムのイオン交換による製造方法が知られており、コロイダルアルミナは硝酸アルミニウムの加水分解による製造方法が知られている。砥粒は、使用する際の金属用研磨液の全重量に対して0.01~10重量%であることが好ましく、0.05~5重量%の範囲であることがより好ましい。0.01重量%以下では、砥粒を含有する効果が見られず、10重量%以上ではCMPによる研磨速度は飽和し、それ以上加えても増加は見られない。

【0032】本発明の金属用研磨液を用いた研磨方法は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を含有する金属用研磨液を使用する際に、水または水溶液を加え希釈して研磨定盤上の研磨パッドに供給し、被研磨面と接触させて被研磨面と研磨パッドを相対運動させて研磨する研磨方法である。研磨する装置としては、被研磨面を有する半導体基板等を保持するホルダーと研磨パッドを貼り付けた(回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある)研磨定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨パッドとしては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。研磨条件には制限はないが、研磨定盤の

回転速度は基板が飛び出さないように200rpm以下の低回転が好ましい。被研磨面(被研磨膜)を有する半導体基板の研磨パッドへの押しつけ圧力が9.8~98.1kPa(100~1000gf/cm<sup>2</sup>)であることが好ましく、研磨速度のウエハ面内均一性及びパターン平坦性を満足するためには、9.8~49.0kPa(100~500gf/cm<sup>2</sup>)であることがより好ましい。研磨している間、研磨パッドには金属用研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。本発明の研磨方法では、希釈する水溶液は、上記した水溶液と同じであり、予め金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤のうち少なくとも1つ以上を水溶液とし、水溶液中に含有した成分と希釈される金属用研磨液の成分を合計した成分が、金属用研磨液を使用して研磨する際の成分となるようにする。水溶液で希釈して使用する場合は、溶解しにくい成分を水溶液の形で配合することができ、より金属用研磨液を濃縮することができる。濃縮された金属用研磨液を水または水溶液を加え希釈する方法としては、濃縮された金属用研磨液を供給する配管と水または水溶液を供給する配管を途中で合流させて混合し、混合し希釈された金属用研磨液を研磨パッドに供給する方法がある。混合は、圧力を付した状態で狭い通路を通して液同士を衝突混合する方法、配管中にガラス管などの充填物を詰め液体の流れを分流分離、合流させることを繰り返す方法、配管中に動力で回転する羽根を設ける方法など通常に行われている方法を採用することができる。また、濃縮された金属用研磨液に水または水溶液を加え希釈する方法としては、金属用研磨液を供給する配管と水または水溶液を供給する配管を独立に設け、それぞれから所定量の液を研磨パッドに供給し、研磨パッドと被研磨面の相対運動で混合する方法である。さらに、濃縮された金属用研磨液に水または水溶液を加え希釈する方法としては、1つの容器に、所定量の濃縮された金属用研磨液と水または水溶液を入れ混合してから、研磨パッドにその混合した金属用研磨液を供給する方法がある。

【0033】また、本発明の別の研磨方法は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を含む金属用研磨液を少なくとも2つの構成成分に分けて、それらを使用する際に、水または水溶液を加え希釈して研磨定盤上の研磨パッドに供給し、被研磨面と接触させて被研磨面と研磨パッドを相対運動させて研磨することを方

法である。前記したように、例えば、金属の酸化剤を1つの構成成分(A)とし、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を1つの構成成分(B)とし、それらを使用する際に水または水溶液で構成成分(A)と構成成分(B)を希釈して使用する。また、溶解度の低い保護膜形成剤を2つの構成成分(A)と(B)に分け、金属の酸化剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤を1つの構成成分(A)とし、酸化金属溶解剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤、25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤及び水を1つの構成成分(B)とし、それらを使用する際に水または水溶液を加え構成成分(A)と構成成分(B)を希釈して使用する。この例の場合、構成成分(A)と構成成分(B)と水または水溶液をそれぞれ供給する3つの配管が必要であり、希釈混合は、3つの配管を、研磨パッドに供給する1つの配管に結合し、その配管内で混合する方法があり、この場合、2つの配管を結合してから他の1つの配管を結合することも可能である。例えば、溶解しにくい保護膜形成剤を含む構成成分と他の構成成分を混合し、混合経路を長くして溶解時間を確保してから、さらに水または水溶液の配管を結合する方法である。その他の混合方法は、上記したように直接に3つの配管をそれぞれ研磨パッドに導き、研磨パッドと被研磨面の相対運動により混合する方法、1つの容器に3つの構成成分を混合して、そこから研磨パッドに希釈された金属用研磨液を供給する方法である。上記した研磨方法において、金属の酸化剤を含む1つの構成成分を40℃以下にし、他の構成成分を室温から100℃の範囲に加温し、且つ金属の酸化剤を含む1つの構成成分と他の構成成分または水もしくは水溶液を加え希釈して使用する際に、混合した後に40℃以下とするようにすることもできる。温度が高いと溶解度が高くなるため、金属用研磨液の溶解度の低い原料の溶解度を上げるために好ましい方法である。金属の酸化剤を含まない他の構成成分を室温(25℃)から100℃の範囲で加温して溶解させた原料は、温度が下がると溶液中に析出するため、温度が低下したその構成成分を用いる場合は、予め加温して析出したものを溶解させる必要がある。これには、加温し溶解した構成成分液を送液する手段と、析出物を含む液を攪拌しておき、送液し配管を加温して溶解させる手段を採用することができる。加温した成分が金属の酸化剤を含む1つの構成成分の温度を40℃以上に高めると金属の酸化剤が分解してくる恐れがあるので、加温した構成成分とこの加温した構成成分を冷却する金属の酸化剤を含む1つの構成成分等で混合した場合、40℃以下となるようにする。

【0034】本発明は、従来の金属用研磨液とは異なる

り、金属用研磨液の濃縮液を用いることにより金属用研磨液の生産コストを低減したり、運搬するための容器、運送及び研磨を行う側での保管、研磨装置のタンク等の容量を小さくすることができる。この金属用研磨液においては主として溶解度の低い保護膜形成剤の効果を補い、保護膜形成剤の2種以上を用いることで研磨速度を高め、デッシング、エロージョン等の抑制を目的に、金属用研磨液に25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤を添加する。これにより、研磨特性に応じたより広範で且つ高濃度の金属用研磨液の濃縮液作製が可能となる。

#### 【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

（実施例1）25℃での水に対する溶解度が5重量%未満の保護膜形成剤としてベンゾトリアゾール1重量部に水62.5重量部を加え、さらに25℃での水に対する溶解度が5重量%以上の保護膜形成剤として1, 2, 3-トリアゾール5重量部を加え、40℃湯浴中攪拌羽根で攪拌し溶解させた。この溶液に、さらに酸化金属溶解剤としてDL-リンゴ酸（試薬特級）1.5重量部を加えて溶かし得られたものを金属用研磨液10倍濃縮液とした。この金属用研磨液10倍濃縮液7重量部に、過酸化水素水（試薬特級、30%水溶液）33.2重量部を加え、更に希釈剤として水63重量部を加えて希釈し実際に金属用研磨液を使用するときの金属用研磨液とした。上記の金属用研磨液を用いて、下記の研磨条件でCMPした。

#### 《研磨条件》

基体：厚さ1μmの銅膜を形成したシリコン基板  
研磨パッド：IC1000（ロデル社製商品名）  
研磨圧力：20.6KPa（210g/cm<sup>2</sup>）  
基体と研磨定盤との相対速度：36m/min

#### 《研磨品評価項目》

CMP速度：銅膜のCMP前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

エッチング速度：25℃、100rpmで攪拌した金属用研磨液への浸漬前後の銅膜膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

また、実際のCMP特性を評価するため、絶縁層中に深さ0.5μmの溝を形成して公知のスパッタ法によって銅膜を形成して公知の熱処理によって埋め込んだシリコン基板を基体として用いてCMPを行った。CMP後の基体の目視、光学顕微鏡観察、及び電子顕微鏡観察によりエロージョン及び研磨傷発生の有無を確認した。上記の金属用研磨液を用いてCMPした結果、CMP速度が180nm/min、エッチング速度が0.8nm/minといずれも良好で、且つ濃縮工程の有無によるCMP速度及びエッチング速度には差が生じなかった。ま

た、エロージョン及び研磨傷の発生も見られなかった。

【0036】（実施例2）ベンゾトリアゾール1重量部に水67重量部を加え、続いてポリアクリル酸アンモニウム0.5重量部を加え、40℃湯浴中攪拌羽根で攪拌し溶解させた。さらにDL-酒石酸（試薬特級）1.5重量部を加えて溶かし得られたものを金属用研磨液10倍濃縮液とした。次に、得られた金属用研磨液10倍濃縮液7重量部に水63重量部を加えて希釈し、これに過酸化水素水（試薬特級、30%水溶液）33.2重量部を加えて得られたものを金属用研磨液とした。上記金属用研磨液を用いて、実施例1と同様のCMP条件でCMPを施した。その結果、CMP速度が185nm/min、エッチング速度が0.9nm/minといずれも良好で、且つ濃縮工程の有無によるCMP速度及びエッチング速度には差が生じなかった。また、エロージョン及び研磨傷の発生も見られなかった。

【0037】（実施例3）トリルトリアゾール0.04重量部とキュベラゾン0.2重量部と過ヨウ素酸カリウム10重量部を水20重量部に加え40℃湯浴中攪拌羽根で攪拌し溶解させて得られたものをA液とした。次に、DL-酒石酸（試薬特級）0.05重量部に水30重量部を加えて溶解し、これにトリルトリアゾール0.07重量部とキュベラゾン0.3重量部を加え40℃湯浴中攪拌羽根で攪拌し溶解させて得られたものをB液とした。また、DL-酒石酸0.1重量部に水40重量部を加え溶解して水溶液とした。そして、得られたA液とB液と水溶液を重量比3/3/4で混合して得られたものを金属用研磨液とした。上記金属用研磨液を用いて、実施例1と同様のCMP条件でCMPを施した。その結果、CMP速度が162nm/min、エッチング速度が0.8nm/minといずれも良好で、且つ濃縮工程の有無によるCMP速度及びエッチング速度には差が生じなかった。また、エロージョン及び研磨傷の発生も見られなかった。

【0038】（実施例4）DL-リンゴ酸（試薬特級）0.15重量部に水50重量部を加えて溶解し、45℃に加温して、これにトリルトリアゾール0.15重量部及び3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール0.5重量部を加え溶解させ得られたものをA液とした。この45℃のA液に45℃に加温した水20重量部を加え希釈して、20℃の過酸化水素水（試薬特級、30%水溶液）33.2重量部をA液中に注ぎ込んで36℃となった液を金属用研磨液とした。上記金属用研磨液を用いて、実施例1と同様のCMP条件でCMPを施した。その結果、CMP速度が150nm/min、エッチング速度が0.6nm/minといずれも良好で、且つ濃縮工程の有無によるCMP速度及びエッチング速度には差が生じなかった。また、エロージョン及び研磨傷の発生も見られなかった。

【0039】（実施例5）実施例1の金属用研磨液作製

工程で用いるベンゾトリアゾールの溶解前の処理方法を下記の通り変えた。まずベンゾトリアゾールを乳鉢に入れて乳棒で5分間粉碎した。粉碎後のベンゾトリアゾールを光学顕微鏡で観察した結果、平均粒径は80 $\mu$ mであった。以下実施例1と同様の方法で金属用研磨液を作製した。ベンゾトリアゾールを粉碎したことにより、ベンゾトリアゾールが完全に溶解するのに要する時間が15分から5分に低減された。上記金属用研磨液を用いて、実施例1と同様のCMP条件でCMPを施した。その結果、CMP速度が178nm/min、エッチング速度が0.8nm/minといずれも良好で、且つ濃縮工程の有無によるCMP速度及びエッチング速度には差が生じなかった。また、エロージョン及び研磨傷の発生も見られなかった。

【0040】(実施例6) 実施例1の金属用研磨液に平均粒径100nmのコロイダルシリカ1重量部を加え分散させて得られる金属用研磨液を用いて、実施例1と同様のCMP条件でCMPを施した。その結果、CMP速度が256nm/min、エッチング速度が0.9nm/minといずれも良好で、且つ濃縮工程の有無によるCMP速度及びエッチング速度には差が生じなかった。また、エロージョン及び研磨傷の発生も見られなかった。

【0041】(実施例7) 実施例1の金属用研磨液を用いて、実施例1と同様のCMP条件でCMPを施した。その際、金属用研磨液は1つの容器に入れて定量ポンプを用いて装置内部に供給した。その結果、CMP速度が179nm/min、エッチング速度が0.8nm/minといずれも良好で、且つ濃縮工程の有無によるCMP速度及びエッチング速度には差が生じなかった。また、エロージョン及び研磨傷の発生も見られなかった。

【0042】(実施例8) 実施例1の金属用研磨液を用いて、実施例1と同様のCMP条件でCMPを施した。その際、金属用研磨液10倍濃縮液7重量部に水63重量部を加えて希釈したものを1番目の容器に入れ、過酸化水素水(試薬特級、30%水溶液)を2番目の容器に入れ、各々の容器から定量ポンプで液を送り1番目/2番目=7/3の供給速度比(単位ml/min)で合流させ、合流させた後の配管内に長さ3mmのガラス管を

多数充填させ、それを通過させて装置内部の研磨パッドに供給して研磨した。その結果、CMP速度が174nm/min、エッチング速度が0.9nm/minといずれも良好で、且つ濃縮工程の有無によるCMP速度及びエッチング速度には差が生じなかった。また、エロージョン及び研磨傷の発生も見られなかった。

【0043】(実施例9) 実施例3の金属用研磨液を用いて、実施例1と同様のCMP条件でCMPを施した。その際、A液を一つの容器に、また、B液に水溶液を加えたものを別の容器に入れ、各々の容器から別々に定量ポンプで液を送りA液/(B液+水溶液)=3/7の供給速度比(体積比)で合流させ、装置内部の研磨パッドに供給した。その結果、CMP速度が160nm/min、エッチング速度が0.8nm/minといずれも良好で、且つ濃縮工程の有無によるCMP速度及びエッチング速度には差が生じなかった。また、エロージョン及び研磨傷の発生も見られなかった。

【0044】(比較例1) 実施例1の金属用研磨液で、1, 2, 3-トリアゾールの添加量を5重量部から30重量部に増やして10倍濃縮液を作製し、これを希釈して金属用研磨液とした。上記金属用研磨液を用いて、実施例1と同様のCMP条件でCMPを施した。その結果、エッチング速度は0.8nm/minと実施例1と差が生じなかったが、CMP速度が94nm/minと実施例1に比べて大きく低下した。

【0045】(比較例2) 実施例1の金属用研磨液で、1, 2, 3-トリアゾールの添加を省いて10倍濃縮液を作製した。しかし、これを5℃で冷蔵保存したところ、析出が生じてしまい、金属用研磨液としての評価が困難となった。なお、実施例1の濃縮液は、0℃に保存しても析出は生じなかった。

【0046】

【発明の効果】本発明の金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法は、金属用研磨液の濃縮を可能とし、金属用研磨液の製造コストを低減し、研磨液貯蔵・運搬容器を使用する個数が減り、また、保管場所が少なく済み、研磨装置のタンク等の容量を大きくする必要もなく、且つ信頼性の高い金属膜の埋め込みパターンを形成することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 寺崎 裕樹  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 上方 康雄  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 小山 直之  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内